©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Lumineszenzuntersuchungen an Fluoriten und anderen Mineralien V

Von Herbert Haberlandt
(Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Wien)

Mit 1 Tafel

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1954)

In Fortsetzung früherer Arbeiten (1) werden in der folgenden Untersuchung hauptsächlich Fluorite, Apatite, Zirkone, Kalkspate und Zinkblenden in bezug auf ihre Fluoreszenz im langwelligen und zum Teil auch im kurzwelligen gefilterten ultravioletten Licht geprüft.

Zur Verwendung gelangten eine Quarzquecksilberlampe der Firma Hanau mit einem Wechselstoffbrenner Type S 300 und einem Nickeloxydglasfilter, eine Höchstdrucklampe HB 200 in Verbindung mit einem Fluoreszenzmikroskop Lux UV für Durchlicht- und Auflichtbeobachtung mit Epilumobjektiven der Optischen Werke C. Reichert und eine Gasentladungslampe für 110 V (sog. Mineralight-Lamp) mit einem Spezialglasfilter.

Während die beiden ersten Brenner besonders die langwellige Quecksilberlinie bei 3650 Å durch das Nickeloxydglasfilter ausstrahlen, wird bei der Mineralight-Lamp vor allem die kurzwellige Linie bei 2537 Å ausgesendet. Manche Mineralien werden stärker durch das längerwellige Ultraviolett, andere wieder durch das kurzwellige UV angeregt. Es war auch mit das Ziel dieser Arbeit, hierbei Klarheit zu schaffen. Für die Beobachtung der Fluoreszenzspektren wurde wie bisher mit Vorteil ein Lumineszenzspektroskop nach Hauer Kowalski der Firma Schmidt & Haensch in Berlin benützt. Aufnahmen von Fluoreszenzspektren wurden bei einigen Mineralien mit einem als Glasspektrographen verwendeten Monochromator der Firma Leitz in der mineralogischen Abteilung des Wiener naturhistorischen Museums (Direktor: Dr. Alfred Schiener) gemacht, für deren Benützungsmöglichkeit ich zu Dank verpflichtet bin.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Fluorite (Alpine Vorkommen)

Fundort	Paragenese	Form	Farbe	Fluoreszenz im langwelligen UV	
				Normaltemperatur	Tieftemperatur
Österreich:					
Badgastein: Palfnerbach	Quarz auf Gneis	111	grün	hellblau	hellgrün und lila
Austria, Felswand	auf Gneis	111 + 100	grün	blau	hellgrün
Böckstein, Bergsturz bei Evian	Gneis auf Quarz	111	grün	hellblau	hellgrün
Böckstein bei Alraune	auf Gneis	derb	grün und violett	blau	lavendel und gelbgrün
Naßfelder Tal b. Bärenfall	im Aplit	111	rosa	blaßblau	weißlich
Kranzlhöhe, Nied. Tauern,	Zinkblende	derb	violett	blaßlila	schwachgelb
Brettscharte, Sonnblickgeb.	Adular	111	rosa	schwachblau	hellgelbgrün
Axelalpe, Hollersbachtal	auf Gneis	111	rosa	dumpf	grün
Axelalpe	Kalkspat	derb	weiß	blau	gelbgrün
Südliche Zonen:					
Kärnten:					
Markogel bei Villach	Turmalin in Pegmatit	derb	violett	dumpf	grüngelb
Palascha bei Förolach	Zinkblende	derb	violett	schwachlila	schwachrötlich
Schloß Stein bei Dellach, Drautal	Auripigment	derb	violett	schwachviolett	schwachrötlich
Schweiz:					
Schierhorn, Uri	Siderit	111	lila	fast negativ	hellgelbgrün
Gibelsbach	Desmin	111	grünlich	blau	hellgelbgrün
Meringen		100	grün	blau	grün

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Fluorite (Alpine Vorkommen)

Fundort	Paragenese	Form	Farbe	Fluoreszenz im langwelligen UV	
				Normaltemperatur	Tieftemperatur
Schweiz:					
Sembrancher, Wallis		Spaltstück	farblos	schwachblau	schwach-weißgrün
Les Trappistes, Wallis		Spaltstück	weiß	blau	grün
Les Trappistes, Wallis	Zinkblende, Bleiglanz, Quarz	derb	weiß	blau	grün
Italien:					
Monte Mulatto, Predazzo	im Granit	derb	blaßrosa	dumpf	hellgelb
Monte Mulatto	Turmalin	derb	grünlich	lila, S.-E.-Linien Dy, Tb	hellgrün
Predazzo, N. W. Runse	Bleiglanz	derb	weißlich	lila	gelbgrün
Rabenstein, Sarntal	Bleiglanz	100	farblos	blau	weißgrün
Cinque Valle, Südtirol	Quarz, Zinkblende	100	hellviolett	violett	weißlich
Vitriolo bei Levico, Valsugana	Bleiglanz, Zinkspat	100	farblos	blau	grün

Fluorite (Deutschland)

Schwarzwald:					
Kinzigtal	?	111	grün	blau	grün mit weißgelben Kanten
Ober-Wolfach	Baryt	100	farblos	blau	lavendel mit grünen Zonen
Münstertal	Kalkspat	100	violett	dumpf	schwachgrün
Münstertal	Zinkblende	100	gelb	hellblau	(grünlich), lila

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Fluorite (Deutschland)

Fundort	Paragenese	Form	Farbe	Fluoreszenz im langwelligen UV	
				Normaltemperatur	Tieftemperatur
Hohengeroldseck, Baden	Quarz	100	grün	blau	grünweiß
Bergheim bei Rappoltsweiler, Elsaß-Lothringen		100 111	farblos, gelblich	dunkelblau, negativ	
Halle a. d. Saale	im Porphyr	derb	hellgrün, grün	schwachblau, hellblau	hellgelbgrün, grün
Hardt bei Kreuznach	im Porphyr	100	grün	hellblau bis dumpfblau	hellgrün bis schwachgrün
Thüringer Wald, Brandleite-Tunnel	aus dem Rotliegenden	100 derb krist.	blaßviolett, grünlich	schwachblau, dumpf	sehr schwach
Lindenberg bei Ilmenau		derb	grün bis blauviolett	blau, dumpfblau	grünlich, dumpf
Fürstenzeche bei Lam, Bayrischer Wald		derb	bläulich, rosa	dumpfblau, hellblau	grünlich, lavendel
Sulzbach bei Donaustauf, Bayern		100	grünlich	blau	weißgrün
Wunsiedel, Fichtelgeb.	Quarz	derb	violett	blau	grün
Stollberg, Harz	Siderit	100	farblos	blau	weißlichrosa
Andreasberg, Harz	Kalkspat	111	grünlich	schwachblau	schwachgrün
Andreasberg	Quarz	(111+ +100)	grünlich	schwachblau	grünlich
Andreasberg?	Kalkspat	111	intensiv grün	hellblau	lavendel
Freiberg, Sachsen	Pyrit, Bleiglanz	100	farblos und blau	dumpfblau	lila und grün
Freiberg	Baryt, Bleiglanz	derb	gelb	blau	grün
Freiberg	Mimetesit, Baryt	100	farblos	blau	schwachgrün
Annaberg	Nakrit, Quarz	100	violett	dumpfblau	grün

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Fluorite (Deutschland)

Fundort	Paragenese	Form	Farbe	Fluoreszenz im langwelligen UV	
				Normaltemperatur	Tieftemperatur
Ehrenfriedersdorf, Sachsen	Siderit	100	gelb und violett	blaulila	gelbrot
Ehrenfriedersdorf	Apatit, Arsenkies	100	blaßgelb	dumpfblau	grünlich
Riesengebirge: Kiesberg, Riesengrund	Chalzedon	100 hkl	farblos	hell bis dunkelblau	lavendel mit grünen Zonen
Kiesberg	Kalkspat	100 hk0	farblos	blau	lavendel mit grün
Keltberg	Bergkristall	111	grün	schwachblau	schwachgrün
Klein-Aupa	Scheelit, Bergkristall	100 110 111	farblos	blau bis hellblau	Kern: grün Hülle: lila
Harrachsdorf		100	innen: gelb außen: violett	rötlich, dunkelblau	rötlichgelb

Fluorite (Böhmen, Ungarn und übriges Europa)

Böhmen:					
Schlaggenwald	Kupferkies	100	farblos	blau	grün
Schlaggenwald	Pyrit	100	gelb	rötlich	rötlich
Schlaggenwald	Bergkristall, Kupferkies	100	hellviolett	z. T. hellblau	teils lavendel und gelb
Joachimstal	Bergkristall	100+ hkl	farblos	negativ	hellgelbgrün
Joachimstal	Scheelit	derb	blaßgrün	hellblau	lila
Weipert		100	gelb und bläulich	rötlich, dumpfblau	rötlich, dumpflila
Eulau bei Bodenbach		derb, strahlig	grün	blau	hellgrün
Eulau		100	blaßrosa	weißlich	rosaweißlich
Eulau	auf Sandstein	100	farblos	dumpfblau	gelblichlila

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Fluorite (Böhmen, Ungarn und übriges Europa)

Fundort	Paragenes	Form	Farbe	Fluoreszenz im langwelligen UV	
				Normaltemperatur	Tieftemperatur
Tetschitz bei Brünn	Granodiorit	derb	grün und violett	blau bis dunkelblau	gelbgrün
Ungarn:					
Moldowa, Banat		100 derb	gelblich, grünlich	dumpflila, blau	lila, grün
Moldowa, Banat		111	grün und violett	dumpfblau	grün
Orawitza, Banat		111	grünlich	blau	grüne u. lila Zonen wechselnd
Kapnik	Bergkristall	100	blaßviolett	dumpflila	grüngelb
Schemnitz	Pyrit, Bergkristall	kugelig	blaßlila	schwachblau	weißlich
Boicza, Siebenbürgen	Blende, Kupferkies, Quarz	111?	grün	hellblau	lila
Italien:					
Mte. Narba, Sarrabus, Sardinien	Bleiglanz, Calcit	100	weißlich	schwachblau bis blau	geblichgrün
Kapverden, Ivao, Gallegos	Ergußgestein	100	zonar-grün	hellblau	lila
Griechenland:					
Agrila, Laurion	Kalkspat	100	innen: grün außen: lila	hellblau	lila, weißlichgrün
Pascha Limeni, Laurion		100	farblos	blau	grün
Spanien:					
Mina Berta bei Rabi, Barcelona	Quarz	111	grün	hellblau	wechselnd lila und grün
Mina Berta bei Rabi		derb	rosa	hellblau	lila
Schweden:					
Yxjö	Granat, Scheelit	derb	farblos	dumpfblau	dumpf
Boliden	Arsen, Goldvorkommen	derb	violett	dumpfblau	grün

Fluorite (übriges Europa)

Fundort	Paragenese	Form	Farbe	Fluoreszenz im langwelligen UV	
				Normaltemperatur	Tieftemperatur
Norwegen:					
Kongsberg	Silbervorkommen	Spaltstück	farblos	negativ	schwachgrün
Ljosland, Iveland	Pegmatit	derb	grün	dumpf	grün
Finnland:					
Vehmo	Granit.Quarz, Feldspat	derb	blaßgelb	gelb Dy-Linien	stärker gelb, Dy-Linien

Fluorite (Außereuropäische Fundorte einschließlich England)

England:					
Beer Alston	?	100 + hkl	farblos	blau	lila mit grün
USA:					
Rosiclare, Illinois	Karbonkalk	Spaltoktaeder	rosa	rötlichblau	lilarot
Maryland	Porphyr	100	farblos	violett	grün
New Hampshire Westmoreland	Pegmatit, Quarz	derber Gang	grün	blau	gelbgrün
Creeple Creek, Colorado	Gold, Sulfide	feinkörnig	violett	blau	lilaweiß
Florissant, Colorado	Feldspat, Pegmatit	100	blaßgrün	lila	grün
Amelia Court House	Pegmatit	100	farblos	blaßlila	grüngelb
Huntingdon Township, Ontario, Hastings County	Kupferkies	100 + 111	blaßgrün	blauviolett	grünweiß
Mexiko:					
Portalis Mine bei Bingham	auf Kalk	100	hellblau	schwachblau	weißlichgrün

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Fluorite (Außereuropäische Fundorte)

Fundort	Paragenese	Form	Farbe	Fluoreszenz im langwelligen UV	
				Normaltemperatur	Tieftemperatur
Rußland:					
Kamenskwirka Baiowska, Ural	Scheelit	derb	farblos	dumpfblau	hellgelbgrün
Sibirien:	Rauchquarz	kristallin	grün	lila Dy, Tb Linien	hellgrün
Korea:					
Kinkwa Mine		100 + hkl	farblos	schwachblau	gelblichweiß
Tartarei:					
Ostturkestan	?	Spaltstück	grüner Kern rosa Hülle	blau, lila S.-E.-Linien	lila lila und grün
China:					
Pe Shan		Spaltstücke	violett und grün gebändert	dunkelblau blau	weißlichgrün und lila
Neusüdwales:					
?		Spaltstück	blaßrosa	hellila S.-E.-Linien Dy, Tb Sm, Eu!	lila
Emerville	?	Spaltstücke	grün	lilablau S.-E.-Linien Dy, Tb	lila und grün
Peru:		in Perlenform	grün	blau	grünweiß
Afrika:					
Kohero, S.-W.-A.	Pegmatit	100	geblich und grün	blauviolett dunkelblau	grüngelb dunkelgrün
Brandberg, S.-W.-A.	Pegmatit		grün	blaulila S.-E.-Linien Dy, Tb	hellgrün

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Während beim Fluorit und bei der Zinkblende die Fluoreszenz im langwelligen Ultraviolett deutlicher und intensiver in Erscheinung tritt, erwies sich die Anregung mit kurzwelligem Ultraviolett beim Apatit, Zirkon, Scheelit und Kalkspat als wesentliche Ergänzung und zeigte vor allem beim Steinsalz Effekte, welche im langwelligen Ultraviolett gar nicht auftreten.

Die verschiedenen Leuchterscheinungen, zum Teil auch die Besonderheiten der Fluoreszenzspektren wurden in Form von Tabellen bei einzelnen untersuchten Mineralen übersichtlich zusammengestellt, wobei nach Möglichkeit auch die Mineralvergesellschaftung, Farbe und auch andere Eigenschaften berücksichtigt wurden.

Einer größeren Anzahl von Wissenschaftlern und Sammlerfreunden des In- und Auslandes bin ich für Beistellung von Mineralproben zu großem Danke verpflichtet. Es sind dies:

W. F. Foshag, Washington, Cl. Frondel, Cambridge (USA), I. Lee † (USA), L. Marič, Zagreb, A. Papst, Berkeley (Kalifornien), R. L. Parker, Zürich, A. Volborth, Helsinki, A. Berger, Mödling, B. Granigg †, H. v. Karabacek, Wien, L. Kober, Wien, A. Köhler, Wien, K. Kontrus, Wien, L. Kostelka, Bleiberg, A. Lechner †, Wien, H. Leitmeier, Wien, F. Machatschki, Wien, R. Mayrhofer, Wien, K. Matz, Knappenberg, R. Metzker, Wien, A. Niederbacher, Villach, W. E. Petraschek, Leoben, W. Philippek, Graz, K. Przibram, Wien, A. Schiener, Wien, F. Scheminzky, Innsbruck, E. Schroll, Wien, E. Zirkel, Wien, K. Zschocke, Böckstein.

Der Akademie der Wissenschaften in Wien habe ich für eine Subvention zu danken, durch welche die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht wurde. Wertvolle Präparate Seltener Erden verdanke ich Herrn Prof. K. Przibram, Oberst M. Haitinger † und Frau Prof. B. Karlik.

Es ist erstaunlich, daß beim Fluorit, den der Autor (2) nun schon seit 20 Jahren immer wieder bearbeitet, eine Reihe von ganz neuartigen Erscheinungen beobachtet werden können. Dabei hat sich herausgestellt, daß die durch die Tieftemperaturfluoreszenz aufgezeigte Differentiation des zweiwertigen Ytterbiums und Europiums im einzelnen viel verwickelter ist, als ursprünglich angenommen wurde. Trotzdem bleibt die bereits in einer gemeinsamen Arbeit mit K. Przibram und B. Karlik (3) aufgezeigte Gesetzmäßigkeit einer bevorzugten gelbgrünen Ytterbium-Tieftemperaturfluoreszenz in pegmatitischen und granitnahen bzw. gneisnahen Fluoritvorkommen bestehen, während die hydrothermalen Fluorite auf Erzlagerstätten ein wechselndes Tieftemperaturleuchten je nach

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

dem Mengenverhältnis Ytterbium zu Europium oft in verschiedenen Zonen eines Kristalls erkennen lassen. So ist bei einem in grünen Oktaedern kristallisierenden Fluorit von Barcelona ein mehrfacher Wechsel von lavendel- und grünleuchtenden Zonen bei Tieftemperatur zu beobachten. Die gleiche Erscheinung zeigen auch Fluoritkristalle von Oravica im Banat und von Schlaggenwald in Böhmen. Von K. Przibram (4) ist in jüngster Zeit bei Fluoriten von der Ramshaw Mine (Weardale, England) ein zonarer Wechsel von grün gefärbten Zonen mit vorwiegend hellblauer Fluoreszenz und lavendel Tieftemperaturfluoreszenz und mehr violett gefärbten Schichten mit schwächerer Fluoreszenz und vorwiegend gelbgrüner Tieftemperaturfluoreszenz beschrieben worden[1]. Die grün gefärbten Partien besitzen nach neuen spektralanalytischen Untersuchungen, welche in letzter Zeit in dankenswerter Weise von Herrn Dr. Erich Schroll mit einem Dreiprismen-Glasspektrographen von Steinheil-München durchgeführt wurden, tatsächlich einen wesentlich höheren Europiumgehalt, wie schon von K. Przibram vermutet wurde. Dieser Europiumgehalt kann auch durch starkes Glühen der stärker blau fluoreszierenden Fluorite im kurzwelligen Ultraviolett sichtbar gemacht werden, indem dann eine schmale Bande im Rot bei etwa 610—618 mμ auftritt, welche offenbar dem dreiwertigen Europium angehört.

Nach Sv. Fagerberg (6) treten bei Erregung mit Kathodenstrahlen folgende starke Europiumlinien im Calciumoxyd als Grundmaterial auf: 613 mμ, 616 mμ und 618 mμ, welche Lage gut mit der von mir spektroskopisch gemessenen übereinstimmt.

Bei folgenden Fluoriten konnte durch Glühen die rote Europiumlinie im kurzwelligen UV-Licht hervorgebracht werden: Weardale, England, Nordmarken, Schweden (mit Magnetit-Skarnbildung), Mina Berta, Barcelona (grüne Oktaeder), Andreasberg (grüne Oktaeder), Petersberg bei Halle (derbgrün auf Porphyr).

Auffallend ist ein bestimmter Zusammenhang zwischen Europiumgehalt und grüner Färbung, da gerade grüne Fluorite besonders helle blaue Fluoreszenz im langwelligen UV-Licht und nach dem Glühen die rote Europiumlinie im kurzwelligen UV-Licht zeigen. Linienartige Banden von Seltenen Erden treten im Naturzustand vorwiegend bei Fluoriten aus pegmatitischen Lagerstätten deutlich in Erscheinung. Neben der gelbgrünen und einer grünen

[1] Auch die grünen Schichten zeigen teilweise gelbgrüne Tieftemperatur-Fluoreszenz (Yb^2). Diese Schichten scheinen reicher an Seltenen Erden zu sein. Es hat bereits R. D. Allen (5) in einem grünen Fluorit von Weardale einen Gehalt von ungefähr gleich viel Europium und Ytterbium in der Größenordnung von 0,005—0,05% nachgewiesen.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tieftemperaturfluoreszenz ($Yb^{2+} + Eu^{2+}$?) kann häufig auch eine gelbe bis rötlichgelbe bei bestimmten Fluoritvorkommen beobachtet werden, welche möglicherweise nicht allein dem zweiwertigen Ytterbium, sondern einer Kombination von $Yb^{2+} + Sm^{2+}$ zuzuschreiben ist. Ob außerdem eine andere Seltene Erde dafür in Frage kommt, kann erst durch zukünftige Untersuchungen entschieden werden. Siehe (3) u. (7).

Von Cl. Frondel, Cambridge (USA), erhielt ich einen schön himbeerrot gefärbten Fluorit von der Zink-Kontaktlagerstätte Franklin, New Jersey, der besonders im langwelligen Ultraviolett wunderschön blaugrün leuchtet (mit intensivem Nachleuchten). Dieses Leuchten sowie auch die rote Farbe kann durch Ausheizen unter Auftreten einer intensiven blaugrünen Thermolumineszenz vernichtet werden. Farbe und Lumineszenz sind offenbar auf einen Mangangehalt dieses Fluorits zurückzuführen, der von Natur aus aktiviert ist.

Durch einen Zufall konnte ich ein Stück eines geschliffenen finnischen roten Granits, der mit dem Handelsnamen „Balmoral red" als Dekorationsstein verwendet wird und der auf Grund eines Vergleiches mit einem von Herrn Dr. A. Volborth mitgebrachten Stücke von Vehmo stammt, im kurzwelligen ultravioletten Licht untersuchen. Es zeigte sich an bestimmten Stellen eine gelbe Fluoreszenz, mit einer schmalen Linie im Gelb bei 560—578 mμ, welche wahrscheinlich dem Dysprosium zukommt. Bei genauerer Prüfung erwiesen sich diese Partien als Fluorit bzw. Yttrofluorit? Wie beim Yttrofluorit ist auch bei diesem Fluorit die gelbe Fluoreszenz und die zugehörige Dysprosiumbande im kurzwelligen Ultraviolett intensiver als im langwelligen UV-Licht, während die grüne Terbiumbande im langwelligen Ultraviolett viel stärker hervortritt.

Dieselbe Erscheinung ist auch bei einem grünen Fluorit in Rauchquarz von Sibirien zu beobachten. Merkwürdig ist das Verhalten eines grünen Fluorits von Ljosland, Iveland, Norwegen, der im kurzwelligen Ultraviolett eine deutliche Samariumbande im Rot neben der gelben Dysprosiumbande zeigt, während er im langwelligen Ultraviolett nur sehr schwach leuchtet. Diese Erscheinungen mahnen zur Vorsicht bei Auswertung von Fluoreszenzspektren. Das, was an Seltenen Erd-Linien zu beobachten ist, ist an den betreffenden Seltenen Erden auch vorhanden; jedoch ist ein Schluß auf Grund eines negativen Ergebnisses auf das Nichtvorhandensein anderer Elementbeimengungen zunächst nicht zulässig, solange nicht feststeht, ob das betreffende Element in dem untersuchten Grundmaterial bei den Versuchsbedingungen anregbar ist oder nicht. Ein besonders eindrucksvolles Beispiel dieser Art wird im

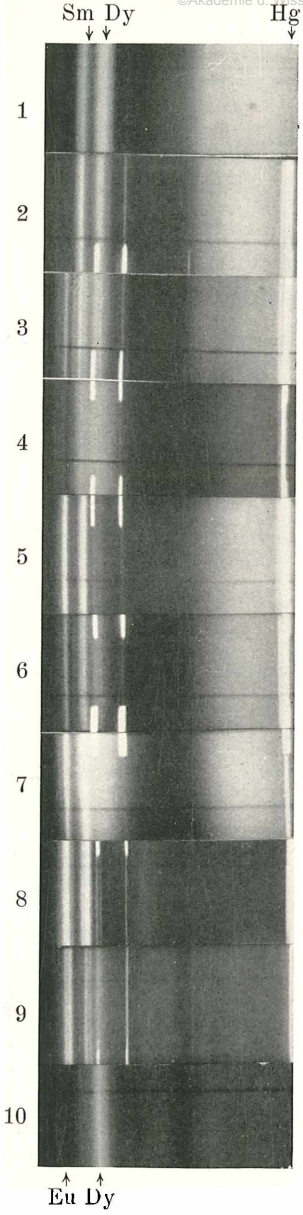
©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

folgenden bei der Anregung von Dysprosium im langwelligen und von Europium im kurzwelligen Ultraviolett in einem bestimmten Aragonitvorkommen erläutert. Auch sind beim Apatit verschiedene Seltene Erdenbanden (Linien) bei der verschiedenen Art der Anregung verschieden gut im Fluoreszenzspektrum erkennbar. Diese eigentümliche Abhängigkeit des Auftretens bestimmter Linien der Seltenen Erden wurde bereits von H. W. Morse, Astrophys. J. 21 (1905), 83, an englischen Fluoriten bei Erregung mit dem Licht verschiedener Funkenstrecken festgestellt. Sein Schluß einer Abhängigkeit der Wellenlängen der einzelnen Linien von jener des erregenden Lichtes erwies sich allerdings als unrichtig.

Wie aus der Übersichtstabelle (siehe auch die Abbildung!) hervorgeht, treten bei manchen Apatiten im kurzwelligen Ultraviolett zusätzlich eine bei etwa 608—620 mμ und eine bei etwa 586—594 mμ liegende Bande auf, welche auf Grund des Vergleichs mit europiumhaltigen synthetischen Apatitpräparaten[2] den schmalen Banden des dreiwertigen Europium zuzuordnen sind. Am deutlichsten konnten diese Banden bei bestimmten hydrothermalen Apatitvorkommen von niedriger Entstehungstemperatur in den alpinen Klüften (in Vergesellschaftung mit Bergkristall) und bei solchen aus Erzlagerstätten in Vergesellschaftung mit Kupferkies und anderen Sulfiden beobachtet werden, während sie bei gabbropegmatitischen oder gabbropneumatolytisch gebildeten Apatiten fehlen. Diese Europiumbanden treten im langwelligen Ultraviolett überhaupt nicht auf. Dagegen erscheinen die im langwelligen Ultraviolett besonders bei gabbropegmatitischen Apatiten feststellbaren Samariumbanden, welche auch bei manchen hydrothermalen Vorkommen (z. B. Riedertobel) im langwelligen Ultraviolett zu erkennen sind, im kurzwelligen Ultraviolett stark geschwächt, soferne hier Europiumbanden sichtbar werden. Auch die Dysprosiumbanden sind im langwelligen Ultraviolett viel deutlicher als im kurzwelligen Ultraviolett. Während die europiumhaltigen hydrothermalen Apatite besonders im Naturzustand eine breite Bande im Blau (425—485 mμ) besitzen, welche besonders im langwelligen UV-Licht in Erscheinung tritt, zeichnen sich vor allem die granitpegmatitischen Apatitbildungen durch eine breite Bande im Orangegelb aus, welche dem zweiwertigen Mangan zuzuschreiben ist. In manchen Fällen wird diese Manganbande im kurzwelligen Ultraviolett noch deutlicher, in anderen erscheint sie undeutlich. Bei allen untersuchten Apatitproben können die den Seltenen Erden zugehörigen schmalen

[2] Diese Präparate wurden durch Zusammenschmelzen einer Mischung von 1 Teil dreibasischem Calciumphosphat mit 3 Teilen Calciumfluorid unter Zusatz von etwa $^1/_{100}$% Seltene Erden im Gas-Gebläseofen hergestellt.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at



Erläuterung:

1 Apatit, Bamle, Norwegen (geglüht), langwell. UV.
2 Apatit, Bamle, Norwegen (geglüht), kurzwell. UV.
3 Apatit, Gellivaara, Schweden (geglüht), kurzwell. UV.
4 Apatit, Gregnitzgrund (geglüht), kurzwell. UV.
5 Apatit, Morro Velho (geglüht), kurzwell. UV.
6 Apatit, Riedertobel (geglüht), kurzwell. UV
7 Apatit, Ashio Mine (geglüht), kurzwell. UV
8 Apatit, synthetisch + 0,01% Eu, kurzwell. UV.
9 Aragonit, Saalfelden, kurzwell. UV.
10 Aragonit, Saalfelden, langwell. UV.

Bei den Aufnahmen im kurzwelligen Ultraviolett wurden die Hg-Linien bei 579 und 546 mμ in die Aufnahmen hereinprojiziert.

Fluoreszenzspektren von Mineralen im langwelligen und kurzwelligen Ultraviolett.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Apatite (Zentralalpine Vorkommen).

Fundort	Paragenese	Farbe	Fluoreszensspektrum[3] im langwelligen UV	Fluoreszensspektrum[3] im kurzwelligen UV
Ankogel Schwarzkopf aplitisierte Injektionszone	Periklin, Turmalin auf dunklem Schiefer	farblos	Leuchtfarbe gelblichlila Dy	Leuchtfarbe schwachrosa Eu > Dy > Tb
Ankogel Schwarzkopf	Periklin, Magnetit, Anatas, Brookit	farblos	gelblich Dy	schwach undeutlich
Ankogel Radeck-Kees	Albit, im Kontakt mit Aplit	gelblich	orange Bande[4]	orange Bande[4]
Ankogel Plexen		blaßgelb	schwach-rötlich	negativ
Schleierfall Naßfelder Tal	Rauchquarz Adular, im Aplit	farblos	negativ	negativ
Zillertal	?	farblos	rosa Sm, Dy	gelb, Bande Dy
Greiner, Zillertal	Talkschiefer	gelbgrün (Spargelstein)	blaßlila, Sm, Dy, Bande im Blau[5]	rötlichlila Eu > Dy > Tb Bande im Blau[5]
Mitterberg bei Bischofshofen	Ankerit, Quarz	rosa	hellila Dy, Sm blaue Bande[5]	rosa Eu, Dy? blaue Bande[5]
Riedertobel, Schweiz	Bergkristall	rosa	hellila, Dy, Sm, Bande im Blau[5]	rosa[5] Eu > Dy > Tb

[3] Die Fluoreszenzspektren der geglühten Apatitproben (siehe auch die Abbildung). Die einzelnen Banden der Seltenen Erde wurden mit einem Lumineszenz-Spektroskop (Schmidt & Haensch, Berlin) subjektiv ausgemessen. Es muß gesagt werden, daß die Dispersion dieses Spektroskopes nicht immer ausreicht, um die einzelnen Liniengruppen zu trennen. Trotzdem konnte die Zuordnung der meisten Banden auf Grund des Vergleiches mit den Fluoreszenzspektren von synthetischen Apatiten mit Zusatz von Seltenen Erden (Europium, Samarium, Dysprosium Terbium) erfolgen. Folgende Banden wurden festgestellt:

Europium^{3+}: 610—620 mμ, 586—594 mμ (nur im kurzwelligen UV).
Samarium^{3+}: 635—650 mμ, 590—610 mμ.
Dysprosium^{3+}: 562—578 (583) mμ.
Terbium^{3+}: 520—545 (530—550) mμ.

[4] Breite Bande im Gelborange (Mn^{2+}) 513—660 mμ.
[5] Breite Bande im Blau (Eu^{2+} oder Ce^{3+}) 425—480 mμ.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Andere Apatitvorkommen in Österreich.

Fundort	Paragenese	Farbe	Fluoreszenzspektrum[3] im langwelligen UV	Fluoreszenzspektrum[3] im kurzwelligen UV
Senftenberg, Königsalm, N.-Ö.	Feldspat, Quarz, Turmalin (Pegmatit)	gelblichweiß	Leuchtfarbe orangegelb Bande[4]	Leuchtfarbe hellorange-gelb, Bande[4]
Spittal a. d. Drau Kärnten	Feldspat, Quarz, Glimmer, Pegmatit	gelblichweiß	orangegelb Bande	hellorange-gelb, Bande
St. Peter Lavanttal	Glimmer, Rauchquarz Pegmatit	grünlich	orangegelb Bande[4]	gelb, Bande[4]
Oberdorf bei Bruck a. d. Mur	Strontianit	farblos	rosalila[5] Dy, Sm	rosa[5] Eu, Dy

Apatite (Außerösterreichische Vorkommen).

Gregnitzgrund bei Nagel, Fichtelgebirge	Glimmer, Feldspat	blaßrosa	gelblichweiß Bande mit Dy, Sm[4]	gelblichweiß Bande mit Eu, Dy[4]
Prinzenstein bei St. Goar	Quarz, Kupferkies	blaßrosa	lila[5] Dy, Sm	rosa[5] Eu > Dy
Jumilla, Spanien	Eisenglanz	gelbgrün	rötlich Sm, Dy	rötlich Sm > Dy
Cerro de Mercado, Mexico		gelbgrün	rötlich Sm, Dy	rötlich Sm > Dy
Gellivaara, Schweden	Magnetit	gelbgrün	rötlichorange Dy, Sm	gelblichrot Dy = Eu > Sm (Tb)
Bamle, Norwegen	Phlogobit, Gabbropegmatit	gelb	violett Dy, Sm blaue Bande	rötlichviolett Dy ∾ Sm > (Tb)

Anmerkungen siehe Seite 387.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Apatite (Außerösterreichische Vorkommen).

Fundort	Paragenese	Farbe	Fluorenzenspektrum[3] im langwelligen UV	Fluorenzenspektrum[3] im kurzwelligen UV
Oedegaarden, Norwegen	gabbropneumatolytisch	bräunlich	Leuchtfarbe violett Dy, Sm	Leuchtfarbe rötlich Sm, Dy, Tb
Mte. Kurokura (8a) Kanagawa, Japan	gabbropneumatolytisch	gelbbraun	orangegelb[4] Dy, Sm	orange[4] Dy (Sm, Tb angedeutet)
Burnsville Jancey County, North Carolina	Feldspat, Pegmatit	grünlich	orange[4] Dy, Sm	orange Bande[4] Gelb-Rot
Rössing, S.-W.-Afrika	Feldspat, Pegmatit	grünlichgelb	leuchtendgelb Bande[4]	gelb[4] Bande, Dy
Ashio Mine Tochigi Pref., Japan	Sulfide	farblos	gelblichlila[5] Dy, Sm (schwach) bisweilen gelbe Bande[4]	weißlichrot Eu
Morro Velho, Brasilien	Albit, Scheelit Magnetkies		gelblichlila Dy, Sm	rötlich Eu > Dy

Anmerkungen siehe Seite 387.

Banden im Fluoreszenzspektrum durch vorheriges Glühen der Proben deutlicher sichtbar gemacht werden, wie das bereits in einer früheren, gemeinsam mit A. Köhler (8 b) verfaßten Arbeit gezeigt wurde. Siehe auch (8 c).

Ähnlich wie beim Scheelit tritt auch beim Apatit eine Differentiation der beobachteten dreiwertigen Seltenen Erden (Europium, Samarium, Dysprosium) in bemerkenswerter Abhängigkeit von den Bildungsbedingungen auf, deren Ursache uns im einzelnen noch unbekannt ist. Das deutliche Zurücktreten von Terbiumbanden im Grün[6] beweist neuerdings die bereits von V. M. Goldschmidt

[6] Erbiumbanden, welche ähnlich wie beim Scheelit im Blaugrün zu erwarten wären, treten bei den natürlichen Apatiten im Fluoreszenzspektrum weder im langwelligen noch im kurzwelligen UV-Licht auf. Auch konnte bei synthetischen Apatiten durch Zusatz von Erbium kein linienartiges Bandenspektrum im Ultraviolett erhalten werden.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

(9) gefundene Tatsache, daß die Apatite einen kompletten Erdbestand mit Cererden-Vormacht besitzen.

Wie schon oben hervorgehoben wurde, kommt das Europium vorwiegend bei bestimmten hydrothermalen Apatiten vor und scheint bei gabbropegmatitischen Apatiten zu fehlen. Auch bei manchen hydrothermalen Fluoritvorkommen und auch bei entsprechenden Scheelitbildungen ist Europium feststellbar. Es ist dieses Auftreten von Europium in den relativ späten Bildungsphasen wahrscheinlich als die Auswirkung einer allgemeinen Gesetzmäßigkeit in der Differentation der Seltenen Erden zu verstehen. Da (neben zweiwertigem Europium) beim Apatit und beim Scheelit offenbar dreiwertiges Europium vorliegt, kommt eine besondere Tarnung (allenfalls durch Strontium) nicht in Frage, und es dürften bestimmte Temperaturbedingungen oder p_H-Wert-Veränderungen der Zubringerlösungen dafür maßgebend sein. Es können allerdings auch Konzentrationsvorgänge mitspielen, welche gerade das Europium in hydrothermalen Bildungen besonders anreichern, ohne daß wir darüber etwas Näheres wissen. Auffällig ist auch die relative Armut der pegmatitischen Apatite, wie auch der entsprechenden Scheelite an Seltenen Erden, von denen beim Apatit vorwiegend das Dysprosium im Fluoreszenzspektrum erkennbar ist. Daneben tritt bei diesen Apatiten hauptsächlich das Mangan in Erscheinung. Das Samarium ist neben Dysprosium vor allem in den gabbropegmatitischen bzw. gabbropneumatolytischen Apatiten zu finden, aber auch bei den pneumatolytisch? gebildeten Apatiten von Jumilla und Cerro de Mercado. Bei manchen dieser Apatite tritt besonders beim Einschmelzen der gepulverten Proben in Boraxperlen eine blaue Bande auf, welche dem dreiwertigen Cer zugehört und leicht auf diese Weise von der durch zweiwertiges Europium hervorgerufenen, ebenfalls blauen Fluoreszenzbande, wie sie in manchen Apatiten im Naturzustand auftritt, unterschieden werden kann.

Andererseits konnte in einem hydrothermalen Karbonatapatit (von Cl. Frondel als solcher zuerst erkannt) in Paragenese mit Strontianit von Oberdorf, Steiermark, durch Zusammenschmelzen der gepulverten Probe mit Calciumchlorid (nach einem Vorschlag von K. Przibram) ein Gehalt an Europium auf Grund einer intensiven blauen Fluoreszenz im langwelligen UV-Licht nachgewiesen werden. In diesem Falle kann die blaue Fluoreszenzbande des Apatits auf zweiwertiges Europium zurückgeführt werden.

Ein gelbgrüner Apatit (sogenannter Spargelstein) vom Greiner im Zillertal dürfte sowohl einen Gehalt an Cer als auch an Europium besitzen, da nach dem Glühen sowohl eine Linie im Rot, durch dreiwertiges Europium bedingt, im kurzwelligen Ultraviolett auftritt

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

als auch eine blaue Bande, welche sich auch nach Einschmelzen dieser Apatitprobe in Boraxperlen im langwelligen Ultraviolett zeigt. Während die blaue Bande des geglühten Apatits selbst im langwelligen und im kurzwelligen Ultraviolett sowohl dem zweiwertigen Europium als auch dem dreiwertigen Cer zugeordnet werden kann, ist die blaue Fluoreszenz der mit dem Apatitpulver geschmolzenen Boraxperle nur dem dreiwertigen Cer zuzuordnen. Eigentümlich ist bei diesem Apatit, ähnlich wie auch bei anderen hydrothermalen alpinen rosa Apatiten das Auftreten der Europiumlinie neben Samariumlinien im kurzwelligen Ultraviolett; im langwelligen Ultraviolett ist hier das Samarium stärker als bei den anderen alpinen Apatiten in Verbindung mit Gneisen ausgeprägt und das Dysprosium eher schwächer. Wahrscheinlich spielen hier topochemische Faktoren, nämlich die Verbindung mit dem Talkschiefer bzw. mit Serpentingesteinen, eine Rolle. Von besonderer Bedeutung ist auch der Bestand an Seltenen Erden im Apatit von Morro Velho, nämlich Europium, Samarium, Dysprosium, im Vergleich mit dem Bestand an Seltenen Erden eines auf der gleichen Stufe vorkommenden Scheelits, der an anderer Stelle bearbeitet werden wird. Auch bei diesem Scheelit lassen sich im kurzwelligen Ultraviolett Europium, Samarium und Dysprosium nachweisen; es ist ein Scheelit vom sogenannten Rottypus, das heißt mit Vormacht des Samariums vor dem Terbium bzw. Erbium, wobei das Dysprosium mehr oder weniger überwiegt.

Es sieht so aus, als ob bei beiden Mineralien eine bestimmte ähnliche geochemisch-minerogenetische Gesetzmäßigkeit in der Verteilung der Seltenen Erden ihren Ausdruck finden würde.

Aus den bisherigen Untersuchungen geht hervor, daß manche Seltenen Erden, wie das Dysprosium im Apatit, vorzugsweise im langwelligen Ultraviolett, andere, wie das Europium, nur im kurzwelligen Ultraviolett erscheinen. Man muß also mit verschiedenen Wellenlängen anregen, um ein umfassendes Bild zu bekommen.

Zirkon

In einer früheren Arbeit (1) wurden bereits verschiedene Zirkonvorkommen im langwelligen ultravioletten Licht untersucht und besonders nach dem Glühen die dem Dysprosium entsprechenden schmalen Banden im Gelb und Blau festgestellt, ohne daß andere Seltene Erden hierbei in Erscheinung traten. Auch konnte bei manchen Zirkonen im Naturzustand eine breite Bande im Orangegelb festgestellt werden, welche durch Glühen vermindert und durch Radiumbestrahlung wieder regeneriert werden kann.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Außerdem konnte nun bei Anregung mit kurzwelligem Ultraviolett bei einer Reihe von Zirkonproben eine sehr helle gelbe breite Bande beobachtet werden, welche ebenfalls beim Glühen verschwindet, jedoch im Gegensatz zu der früher erwähnten durch Radiumbestrahlung nicht regeneriert werden kann. Von W. R. Foster (10) wurden ebenfalls sowohl im langwelligen als auch im kurzwelligen Ultraviolett orangegelbe Fluoreszenzleuchterscheinungen festgestellt, wobei er Zirkone in Graniten und Tonaliten unterscheidet, welche bei beiden Anregungsarten prächtig orangegelb leuchten, ferner Zirkone, die nur im langwelligen UV-Licht fluoreszieren und endlich solche, welche in keinem Falle leuchten. Letztere kommen vorwiegend in alten Graniten vor. Nach meinen Erfahrungen sind es hauptsächlich die hellergefärbten Zirkone, welche im kurzwelligen Ultraviolett aufleuchten, während die dunkleren auch nicht fluoreszieren. Sehr deutliche Leuchterscheinungen konnten bei den folgenden Vorkommen im kurzwelligen Filterultraviolett festgestellt werden:

Prickler Halt, Saualpe, Kärnten; rosa gefärbte Kristalle in einem pegmatitartigen Gestein.

Bräunliche Einsprengungen in einem Eläolith führenden Syenitpegmatit von Brevik in Norwegen.

Kurzpyramidale rötlichbraune Kristalle in einem Natron-(Albit)-Syenit von Stretenka bei Mariupol, Ukraine.

Gelbbraune Kristalle in einem Pegmatit von Miask, Ural.

Rötlichgelbe Kristalle in Magnetit zusammen mit Apatit von Port Henry, Penn., USA.

Dagegen sind negativ rotbraune Zirkonkristalle aus dem Pegmatitbruch St. Peter im Lavanttal, Kärnten.

Kalkspat und Aragonit:

Nach einer Arbeit von J. H. Schulmann und Mitarbeitern (11) können bestimmte mangan- und bleihaltige Kalkspate im kurzwelligen Ultraviolett zu einer schönen roten Fluoreszenz angeregt werden. Wie schon Schulmann gefunden hat, ist dieses Leuchten bei einem Kalkspat von Langbån, der bekannten komplex-kontaktmetamorphen Lagerstätte mit den vielen seltenen Mangan- und Bleimineralien, besonders schön zu sehen. Dieser Kalkspat hat nach einer Analyse ungefähr 3% Mangan und 1,3% Blei und zeigt eine Bande im Gelbrot, welche nach Schulmann ungefähr bei 5780 Å beginnt, während ich bei einem bestimmten grobkörnigen Kalkspatstück in Paragenese mit Berzeliit neben rotfluoreszierenden Partien

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

auch rötlichgelbe Anteile mit einer Bande, deren Anfang bei etwa 5600 Å liegt, beobachten konnte.

Weißliche feinstkörnige Kalkspatbelege auf mergeligem Schiefer vom Erbstollen bei Häring in Tirol, welche ich Herrn Professor Scheminzky verdanke, leuchten im kurzwelligen Ultraviolett schön rötlich bis gelb auf, während sie im langwelligen UV-Licht vollkommen dunkel bleiben. Andererseits gibt es Kalkspate, welche im langwelligen Ultraviolett viel besser leuchten als im kurzwelligen.

Die bei manchen Kalkspaten besonders nach dem Glühen auftretenden linienartigen Banden der Seltenen Erden im langwelligen Ultraviolett sind auch im kurzwelligen Ultraviolett, aber in anderer Verteilung, zu beobachten. So zeigt ein geglühter violetter Kalkspat von Joplin (USA) Samarium- und Dysprosiumlinien im langwelligen, dagegen Europium- und Samariumlinien im kurzwelligen Ultraviolett.

Dieser violette Kalkspat zeichnet sich in seinem Absorptionsspektrum durch charakteristische dunkle Neodym-Banden aus. Diese Banden treten etwas schwächer auch bei einem blaßlila gefärbten Kalkspat von Andreasberg, Harz mit Harmotom, und bei einem Kalkspat von gleicher Farbe in einer älteren Generation zusammen mit jüngerem farblosem Kanonenspat von Schneeberg in Sachsen auf.

Oft ist die rote Fluoreszenz im kurzwelligen Ultraviolett in zonarer Anordnung bei manchen Kalkspatkristallen zu beobachten, so bei den teils violett gefärbten, ebenfalls neodymhaltigen Kalkspatkristallen vom Lassacher Kees, Ankogelgebiet, Hohe Tauern. Besonders schön ist eine zonar angeordnete rote Fluoreszenz auf einem Kalkspatkristall von Andreasberg Harz im kurzwelligen Ultraviolett erkennbar. Dieser farblose Kristall hat die Kombination von Prismaflächen mit Skalenoederflächen, auf denen die rote Fluoreszenz trisymmetrisch, beiderseits der kurzen Kanten angeordnet, auftritt.

Als besonders interessant hat sich ein radialstrahliger Aragonit vom Kraller Graben von Maria Alm bei Saalfelden in bezug auf sein Fluoreszenzspektrum erwiesen. Im langwelligen Ultraviolett zeigt dieser Aragonit in seinen Kernpartien ein gelbes Leuchten mit deutlichen Dysprosiumlinien bei 565—580 mμ und 538—540 mμ, während er im kurzwelligen Ultraviolett in den gleichen Partien rötlich leuchtet und eine schöne rote Europiumlinie bei 608—618 mμ erkennen läßt (siehe die Abbildung). Dieses Beispiel zeigt wieder die Eigentümlichkeit des Europiums auf, nur im kurzwelligen Ultraviolett mit seiner roten Linie in Erscheinung zu treten.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Ein rosa gefärbter und auch in dieser Farbe im langwelligen Ultraviolett fluoreszierender Kalkspat in Klüften eines Alkalisyenits von den Chisos Mountains, Brewster County, nahe Nesmith, Texas, den ich schon einmal kurz untersucht habe (12), verliert beim Glühen sowohl die rosa Farbe als auch die Fluoreszenz, und es bleibt besonders im kurzwelligen Ultraviolett eine schöne azurblaue Fluoreszenz mit intensivem Nachleuchten zurück. Nach einer längeren Radiumbestrahlung färbt sich dieser Kalkspat schön rotviolett, und es tritt eine rötliche Radio-Photo-Fluoreszenz auf, welche durch Erhitzen wieder vernichtet werden kann, wobei eine prachtvolle ziegelrote Thermolumineszenz mit einer breiten Bande in Erscheinung tritt.

Da Seltene Erd-Linien auch bei dieser Thermolumineszenz (in einem zweiten Maximum) nur sehr schwach erkennbar sind (Sm^{3+}), könnte für diese Erscheinungen vielleicht auch ein geringer Mangangehalt (neben Blei?) maßgebend sein, der ja auch beim Steinsalz — siehe später — eine rote Radio-Photo-Fluoreszenz bewirkt.

Allerdings ist der geringe Mangangehalt sowohl in rosa als auch in grünlich gefärbten und in farblosen, weißen Partien des gleichen Vorkommens ungefähr von der gleichen Größenordnung, wie das aus einer brieflichen Mitteilung von Dr. I. Lee hervorgeht. Eine neue Überprüfung durch Frl. Dr. M. Brandenstein mit einem Quarzspektrographen (Q 24 Zeiß) ergab eine Bestätigung der Befunde von I. Lee. Andere Lumineszenz aktivierende Elemente, welche in verschiedenen Gehalten in den verschieden gefärbten Partien vorliegen, konnten auf spektrographischem Wege nicht festgestellt werden. Auf Grund der Thermolumineszenz könnte das Samarium im rosa Anteil in Spuren vorliegen.

Es erscheint daher auch nicht ausgeschlossen, daß der geringfügige Samariumgehalt in Verbindung mit einer natürlichen Radioaktivität in Wechselwirkung mit dem Calcium in der Art, wie das von Przibram (13) beim Fluorit angenommen wurde, sowohl die rosa Färbung als auch die rote Fluoreszenz bewirkt, und zwar als zweiwertiges Samarium?

Die Ursache des azurblauen Nachleuchtens erscheint rätselhaft. Während die rote Fluoreszenz schon bei vorsichtigem Glühen zum Verschwinden gebracht und durch Radium- bzw. Röntgenbestrahlung leicht regeneriert werden kann, kann die blaue Lumineszenz erst bei sehr hoher Temperatur vernichtet werden, wobei bloß an den Kanten der Spaltstücke eine blaue Fluoreszenz erhalten bleibt. Diese blaue Lumineszenz kann durch Radiumbestrahlung offenbar nicht mehr regeneriert werden. Das blaue Nachleuten ist übrigens

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

um so intensiver, je stärker ursprünglich die natürliche rosa Farbe und Fluoreszenz war. So erscheint ein Zusammenhang der beiden Lumineszenzarten gegeben zu sein, ohne daß die aktivierende Substanz mit Sicherheit angegeben werden kann. Sie dürfte in kaum mehr nachweisbarer Menge vorhanden sein.

Zinkblende:

Es wurde schon in einer früheren Abhandlung (1) ausgeführt, daß die eisenarme Zinkblende aus den Triaskalken der nördlichen und südlichen österreichischen Kalkalpen eine sehr schöne, zumeist gelblich bis rötlichbraune Fluoreszenz besonders im langwelligen Ultraviolett erkennen läßt. Insbesondere die Vorkommen von Bleiberg-Kreuth bei Villach zeigen oft wunderschön gebänderte Zinkblenden mit verschieden getönter Fluoreszenz von bläulichweiß, über gelb, orange, bräunlichgelb, bis braunrot, die bereits von E. Schroll und mir (14) beschrieben wurden.

Bei Beobachtung im Auflicht mit dem Fluoreszenzmikroskop Lux-UV. sind besonders bei Verwendung der neuen Höchstdrucklampe HB 200, wie sie von den Optischen Werken C. Reichert in Wien geliefert wird, prächtige zonare Fluoreszenzerscheinungen mit charakteristischen Leuchtfarbenunterschieden (Blau und Gelb) in verschiedenen Anwachszonen tetraedrischer Kristalle vom Pflockschachtlager 8. Lauf in Kreuth zu erkennen.

Die Ursache der blauen Lumineszenz ist nicht sicher zu ermitteln. E. Schroll und ich (14) haben früher einen kleinen Silbergehalt dafür als aktivierend angenommen, doch wäre es auch möglich, daß eine selbstaktivierte Zinkblende vorliegt, für deren Ursache neuerdings von F. A. Kröger (15) eine Kationen-Vakanz mit dem Verlust eines Elektrons angenommen wird. Diese Vakanz kann durch das Vorhandensein eines dreiwertigen Kations hervorgerufen sein (z. B. Ga^{3+}). Die Zinkblenden von Bleiberg sind allerdings sehr galliumarm, hingegen germaniumreich (nach spektrographischen Untersuchungen von E. Schroll [16]). Wir wissen heute leider noch nicht, in welcher Form das Germanium in der Zinkblende eingebaut ist.

Eine hellgoldgelbe Fluoreszenz im langwelligen UV-Licht konnte bei hellgefärbten Zinkblenden vom Gipsbruch im Myrthengraben, Semmering, und in dunklen Kalken von Mühlbach im Pinzgau sowohl makroskopisch als auch mikroskopisch festgestellt werden. Im letzteren Falle konnte die Zinkblende auf diese Art identifiziert werden. Ein besonders hellgelbes Leuchten konnte bei einer hellen Blende im Kalk von Sahied, Sidi Jussuff in Tunesien, beobachtet werden. Außerdem zeigten die hellen Partien der folgenden Zinkblenden eine gelbe bis rotbraungelbe Fluoreszenz im UV-Licht:

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Schemnitz (fein mit Bleiglanz verwachsen), Scharfenberg bei Meißen (Grube Güte Gottes) mit Bleiglanz, Welkenradt, Belgien, zonar schalig mit Bleiglanz verwachsen, sogenanntes Kokardenerz, ferner eine Schalenblende mit Bleiglanz von Blei-Scharley, Beuthen, Oberschlesien (Polen).

Eine rötlichbraune Fluoreszenz tritt stellenweise bei einer braunroten derbkristallinen Zinkblende mit blaßviolettem Fluorit und Bleiglanz von der Palascha bei Förolach in Kärnten und eine auffallende rötlichgelbweiße Fluoreszenz mit intensivem Nachleuchten bei einer feinkörnig eingesprengten Blende mit blaßviolettem Fluorit von der Kranzlhöhe, Oberhütten westlich der steirischen Kalkspitze, Radstädter Tauern, auf. Eine sehr lichte reine Zinkblende mit Albit von Kangerdluarsuk, Grönland, zeigt merkwürdigerweise nur stellenweise eine gelbliche Fluoreszenz. Die Ursache des gelben Leuchtens ist wahrscheinlich in einem Mangan-

Steinsalz.

Fundort	Paragenese	Farbe	Form	Fluoreszenz
Hallein, Wolfs-Dietrich-Stollen, 2300 m	aus grünem Haselgebirge	rötlich	Fasersalz	rot
Hallstatt	Haselgebirge	farblos	Überzüge	oberflächlich fleckenweise rot
Hallstatt	?	farblos	Fasersalz	oberflächlich rot
Hallstatt	im Melaphyr	farblos	Hohlraumfüllung	hellrot
Hallstatt	im Melaphyr	gelblich	Adern	negativ
Ischler Salzberg	Ton	gelblich	Tonwürfelsalz	oberflächlich rot
Altaussee, Springer Werk	Ton (dunkel)	farblos	weiße Überzüge	rot
Wieliczka	auf Ton	farblos	Würfel	nur teilweise zum Teil entlang den Kanten rot

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

gehalt, vielleicht auch in einem geringen Gehalt an zweiwertigem Blei zu suchen, während die mehr rötliche Fluoreszenz wahrscheinlich auf einen geringen Gehalt an zweiwertigem Eisen beruht (17).

Aus der vorhergehenden Zusammenstellung geht hervor, daß hauptsächlich jüngere Salzbildungen, wie Fasersalze, im kurzwelligen UV-Licht rot leuchten. Zumeist sind es die äußersten Schichten oder oberflächennahe Partien, wie z. B. im Haselgebirge, welche dieses schöne rote Leuchten zeigen, während die rötlichgelben Adern von Steinsalz nicht leuchten. Bemerkenswerterweise leuchten auch bestimmte Hohlraumausfüllungen von Steinsalz im Hallstätter Melaphyr hellrot.

Diese Fluoreszenz ist nach einer Arbeit von K. Murata und R. L. Smith (18) ebenso wie beim Kalkspat auf die gleichzeitige Anwesenheit von Mangan und Blei zurückzuführen, und die entsprechenden Gehalte an diesen beiden Elementen scheinen gerade in den jüngeren Fasersalzbildungen gegeben zu sein. Es wäre interessant, diese Verhältnisse in Zusammenarbeit mit den Salzgeologen im einzelnen zu verfolgen. Es sei auch daran erinnert, daß vor längerer Zeit von E. Jahoda (19) eine rote Fluoreszenz im langwelligen Ultraviolett bei einem künstlichen mit Mangan aktivierten Steinsalz nach Radiumbestrahlung (Radio-Photo-Fluoreszenz) erzeugt werden konnte und eine solche natürliche Radio-Photo-Fluoreszenz bei einer Steinsalzdruse von Staßfurt von K. Przibram (20) entdeckt wurde.

Zusammenfassung.

In Fortsetzung früherer Arbeiten werden die Fluoreszenzspektren von Fluoriten und anderen Mineralien im langwelligen und kurzwelligen filtrierten Ultraviolett beobachtet.

Bei einer größeren Anzahl von Fluoritvorkommen wird ihr Fluoreszenzverhalten bei Tieftemperatur festgestellt, woraus ein Schluß auf die Verteilung von zweiwertigem Europium und zweiwertigem Ytterbium gezogen werden kann. Es wird eine Methode angegeben, um bei bestimmten Fluoriten durch Glühen das in ihnen enthaltene Europium in die dreiwertige Form überzuführen und im kurzwelligen Ultraviolett zu identifizieren. Bei verschiedenen Apatitvorkommen ist es im kurzwelligen Ultraviolett möglich, einen Europiumgehalt nachzuweisen und die Verschiedenheit im Verhalten der Linien bestimmter Seltener Erden im Vergleich mit dem Fluoreszenzspektren derselben Apatitproben bei Anregung mit langwelligem UV-Licht zu studieren. Ein solcher Vergleich wird auch bei einem österreichischen Aragonitvorkommen mit einem Spurengehalt und Dysprosium und Europium durchgeführt. Bei

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Zirkon- und Steinsalzproben verschiedener Herkunft werden die Leuchterscheinungen im kurzwelligen Ultraviolett, bei Zinkblenden hauptsächlich im langwelligen Ultraviolett beobachtet. Schließlich wird das Lumineszenzverhalten eines interessanten Kalkspatvorkommens von Texas näher geprüft.

Literaturverzeichnis.

1. Haberlandt, H., Lumineszenzuntersuchungen an Fluoriten und anderen Mineralien. I—III, Wiener Sitz.-Ber., Math.-naturw. Kl. II a, (1934—1937).

— Neue Lumineszenzuntersuchungen an Fluoriten und anderen Mineralien. IV. Wiener Sitz.-Ber. Math.-naturw. Kl. I, **158** (1949), 609.

2. Haberlandt, H., Lumineszenzuntersuchungen an Fluoriten. Wiener Sitz.-Ber. Akad. d. Wissensch. Math.-naturw. Kl. II a, **141** (1932), 441.
3. Haberlandt, H., Karlik, B. und Przibram, K., Zur Fluoreszenz des Fluorits. IV. Wiener Sitz.-Ber. Math.-naturw. Kl. II a, **144** (1935), 135.
4. Przibram, K., Über die Farb-Bänderung des Fluorits. Wiener Sitz.-Ber. Math.-naturw. Kl. II a, **162** (1953), 269.
5. Allen, R. D., Variations in Chemical and Physical Properties of Fluorite. Americ. Mineralog. **37** (1952), 910.
6. Fagerberg, Sv., Die Kathodophosphoreszenz der Seltenen Erden im Calciumoxyd. Nova Act. Reg. Soc. Scient. Ups. IV. Vol. 7, No. 6, 1931 (Uppsala).
7. Haberlandt, H., Karlik, B. und Przibram, K., Zur Fluoreszenz des Fluorits III. Das Linienfluoreszenzspektrum. Sitzber. Akad. d. Wiss. Wien. Math.-naturw. Kl. II a. **144** (1935), 77

8a. Iwase, Ei., Über das Fluoreszenzspektrum des Apatites im ultravioletten Lichte. Scient. Pap. Inst. Phys Chem. Res. Tokyo, Vol. **27**, 1935, 1—9.

8b. Köhler, A. und Haberlandt, H., Lumineszenzanalyse von Apatit, Pyromorphit u. einigen anderen Phosphaten, Chemie d. Erde. **9** (1934), 88. Vgl. dazu auch:

8c. Haberlandt, H., Spektralanalytische Untersuchungen und Lumineszenzbeobachtungen an Fluoriten und Apatiten. Wiener Sitz.-Ber. Math.-naturw. Kl. II a, **147** (1938), 137.

9. Goldschmidt, V. M. und Thomassen, L., Röntgenographische Untersuchungen über die Verteilung der seltenen Erdmetalle in Mineralien. Vidensk. Skrift. I. Math.-naturw. Kl. No 5, 1924. Kristiana.
10. Foster, W. R., Useful Aspects of the Fluorescence of accessory Mineral Zircon. Americ. Mineralog. **33** (1948). 724.
11. Schulmann, J. H., Evans, L. W., Ginther, R. J. und Murata K. J., The sensitized Luminiscence of Manganese-Activated Calcite. Journ. appl. Phys. **18**, No. 8 (1947), 732.
12. Haberlandt, H., Spurensuche seltener Elemente mit Hilfe der Lumineszenzanalyse. Mikrochimica Acta. **36/37** (1951), 1075.
13. Przibram, K., Über Absorptionsbanden der zweiwertigen Seltenen Erdionen und des Calciums im Fluorit und anderen Substanzen und ihre Wechselwirkungen. Wiener Sitz.-Ber. Math.-naturw. Kl. II a, **147** (1938), 261.
14. Haberlandt. H. und Schroll, E., Lumineszierende Anwachszonen in der Zinkblende von Bleiberg-Kreuth (Kärnten, Österreich). Experentia. **VI/3** (1950), **91**.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

15. Kröger, F. A. und Vink, H. V., The Origin of the Fluorescence in Self Activated ZnS, CdS and ZnO. Journ. Chem. Phys. Vol. 22, No. 2 (1954), 250.
16. Schroll, E., Über Minerale und Spurenelemente, Vererzung und Entstehung der Blei-Zink-Lagerstätte Bleiberg-Kreuth/Kärnten in Österreich. Mitt. d. Öst. Mineralog. Ges. Sonderheft 2. Wien 1953.
17. Siehe dazu: Kröger, F. A., Some Aspects of the Luminescence of Solids. Elsevier Publishing Comp. Amsterdam, 1948.
18. Murata, K. J. und Smith, R. L., Manganese and Lead as Coactivators of red Fluorescence in Halite. Americ. Mineralog. **31** (1946), 527.
19. Jahoda, E., Beiträge zur Lumineszenz und Verfärbung der mit Becquerelstrahlen behandelten Alkalichloride. Wiener Sitz.-Ber. Math.-naturw. Kl. IIa, **135** (1926). 675.
20. Przibram, K., Zur Lumineszenz und Verfärbung durch Becquerelstrahlen. Wiener Sitz.-Ber. Akad. d. Wissensch. Math.-naturw. Kl. IIa. **134** (1925), 233.